

М.А. КРАШЕНИННИКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ДОБАВКИ НА СПЕКАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ ГЛИНЫ МЕТОДОМ СЕЧЕНИЯ ДТА-ДИАГРАММ

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ALUMINA ADDITIVE ON SINTERING OF LOW-MELTING CLAY BY THE DTA DIAGRAM SECTION

Рассмотрен вариант использования легкоплавких глин для производства клинкерных изделий. В этом случае принято модифицирование шихты добавками, тугоплавкими и огнеупорными глинами. Перспективным подходом является использование относительно малого количества добавки с коррекцией режима обжига. Оптимизирован и разработан состав клинкерной массы с комплексной глиноземистой добавкой на основе промышленных отходов производства. Методом W-ИДС, включающим предварительный дискретный обжиг, дифференциальный термический анализ и испытание образцов на прочность при сжатии, получены диаграммы, которые дают полное представление о связи количества комплексной добавки в шихте с режимом обжига.

Ключевые слова: легкоплавкая глина, клинкерный кирпич, изотермическое дискретное сканирование, дифференциальный термический анализ

В настоящее время актуально мощение тротуаров и дорог штучными элементами – плиткой, кирпичом, камнем из природных каменных материалов (гранит, известняк, базальт), бетона (цементобетон и полимерцементобетон) и керамики (клинкерный кирпич, рядовой кирпич). В сравнении с бетонными изделиями одной марки по прочности на сжатие, клинкерный кирпич для мощения тротуаров и дорог является более долговечным за счёт низкого водопоглощения и высокой износостойкости, согласно ГОСТ 530 – 2012, ГОСТ 32311 – 2012 и ГОСТ 17608 – 1991, а рядовой кирпич не отвечает данным требованиям. Технология производства клинкерного дорожного кирпича предусматривает использование тугоплавких и огнеупорных глин с температурой обжига 1050-1200 °С, что приводит к увеличению себестоимости. Для использования в этих целях легкоплавких глин в шихту вносят значительное количество добавок, таких как:

осадочные кремнеземистые породы – трепел, диатомит, опока;

алюминийсодержащие отходы промышленности; тугоплавкие или огнеупорные глины.

Известно, что введение необходимого количества обогащающих добавок для производства клин-

A variant of using low-melting clays for the production of clinker products is considered. In this case it is customary to modify the charge with additives, refractory and refractory clays. A promising approach is to use a relatively small amount of additive with correction of the firing regime. The composition of clinker mass with a complex alumina additive based on industrial waste products is optimized and developed. The W-SID method including preliminary discrete firing, differential thermal analysis and compression strength test provides diagrams that give a complete picture of the relationship between the amount of the complex additive in the charge and the firing regime.

Keywords: low-melting clay, clinker brick, isothermal discrete scanning, differential thermal analysis

керного кирпича неизбежно ведёт к повышению температуры обжига и модернизации производства. Без значительного переоборудования и в целях снижения себестоимости продукции клинкерные изделия возможно получать по технологии изготовления рядового кирпича. В этом случае требуется уменьшить количество добавок, чтобы понизить температуру спекания черепка.

Оптимальное количество комплексной добавки для производства клинкерных изделий по технологии изготовления рядового кирпича из легкоплавкой глины составляет 0,01–5 %, которая активизирует химические процессы по месту локализации при обжиге, без увеличения его температуры выше 1100 °С [1, 2].

Цель данной работы – исследование влияния количества глиноземистой добавки на спекание легкоплавкой глины. Для этого требуется решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние добавки в шихте на прочность образцов.

2. Построить диаграммы термического анализа дискретно обожженной глины и модифицированного сырья.

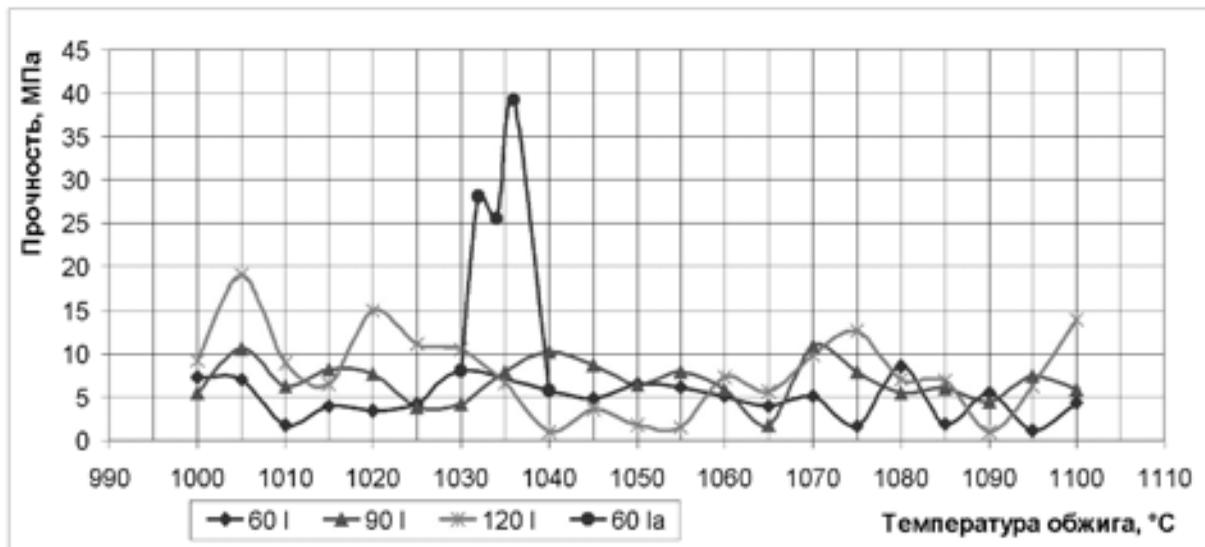


Рис. 1. Влияние температуры дискретного обжига на прочность шихты на основе легкоплавкой глины, модифицированной алюминатным отходом

3. Построить сечения по ДТА-диаграммам и определить по ним воздействие добавки на массу изделия при обжиге.

Используемое сырьё – челно-вершинская глина, в составе которой 65 % SiO_2 и 13 % Al_2O_3 , и комплексная добавка на основе промышленных отходов производства. Комплексная добавка КД32 введена в шихту в количестве 1–3 %. Ранее в работах В.М. Зубкова и Г.П. Дорошко с помощью анализа плотности было показано наличие таких новообразований в диапазоне 1000–1100 °C [3–8], который выбран для получения данных методом дискретного обжига.

Для решения поставленных задач был использован метод изотермического дискретного сканирования (ИДС) в его первоначальном варианте (А-ИДС). Он включает испытание на прочность при сжатии после изотермического обжига [9], который выполняется следующим образом: образец помещают в печь при заданной температуре ($T=\text{const}$ для каждого отдельного образца), затем извлекают после окончания выдержки ($t=\text{const}$ для всех образцов) и охлаждают на воздухе. Для обжига использована лабораторная электропечь камерного типа «СНОЛ 12/12». W-ИДС применён после термического сканирования и определения прочности при сжатии образцов: построены ДТА-диаграммы и диаграммы сечений их кривых по температурам сканирования, которые затем сопоставляются с данными А-ИДС при анализе.

В ходе эксперимента цилиндрические образцы со сторонами 7 мм были обожжены с шагом 5 °C, при выдержках 60, 90 и 120 с, после чего прошли термическое сканирование на диапазоне 100–550 °C при ДТА, затем испытаны на прочность при сжатии. По результатам испытаний построен график влияния

температуры на прочность шихты, модифицированной алюминатным отходом.

Для сравнения полученных результатов стандартного метода испытаний и А-ИДС были использованы данные отчета фирмы Keller с экспертной оценкой возможности производства керамического кирпича из глинистого сырья Челно-Вершинского месторождения. Прочность, по данным отчёта, в среднем в 5–6 раз меньше, чем установлено по данным W-ИДС для соответствующих температур обжига.

По результатам эксперимента средняя прочность образцов в диапазоне 1000–1100 °C составляла, учитывая разницу с данными отчета фирмы Keller, 65–85 МПа.

На рис. 1 показано влияние температуры обжига образцов с добавкой на прочность при сжатии, где кривые отражают выдержку образцов в течение 60, 90 и 120 с.

Из рис. 1 следует, что точки изменения роста или снижения прочности данного состава соответствуют температурам: 1015, 1035, 1050, 1065, 1090 °C. Также замечено, что характер роста прочности весьма резок при уменьшении количества добавки, что позволяет выявить диапазоны повышения и снижения прочности, не характерные для глины без добавки.

В отличие от испытаний по ГОСТу, сканирующее воздействие ИДС на образцы при внесении относительно малого количества добавки способствует увеличению прочности при сжатии по каждой температуре. При этом для получения требуемых характеристик клинкерного дорожного кирпича оптимизирован режим обжига не только оценкой наибольшей прочности образца при определённой температуре обработки, но и с учётом локальности импульса сканирования, связанного с неоднородно-

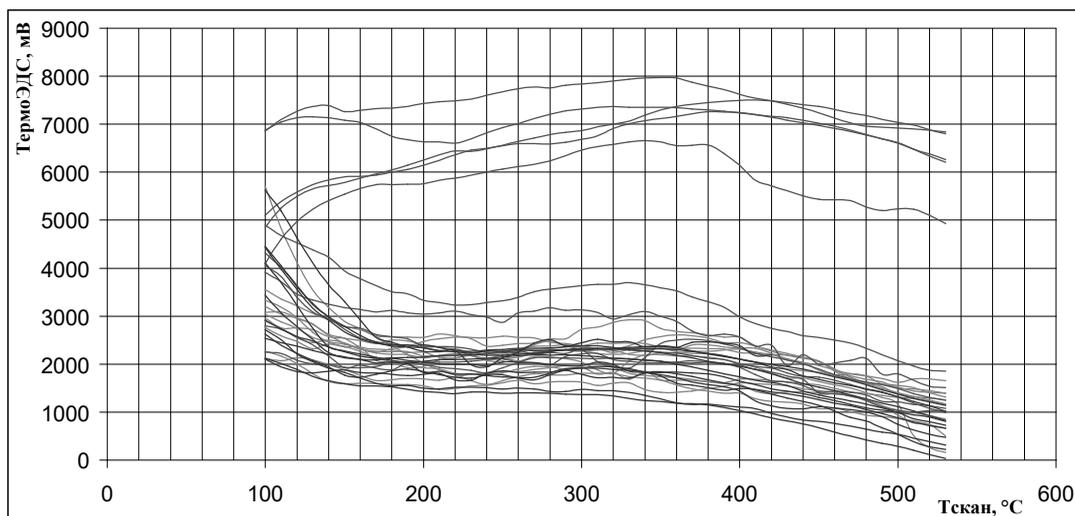


Рис. 2. Диаграмма ДТА образцов составов глины без добавки и с добавками 1 и 3 %

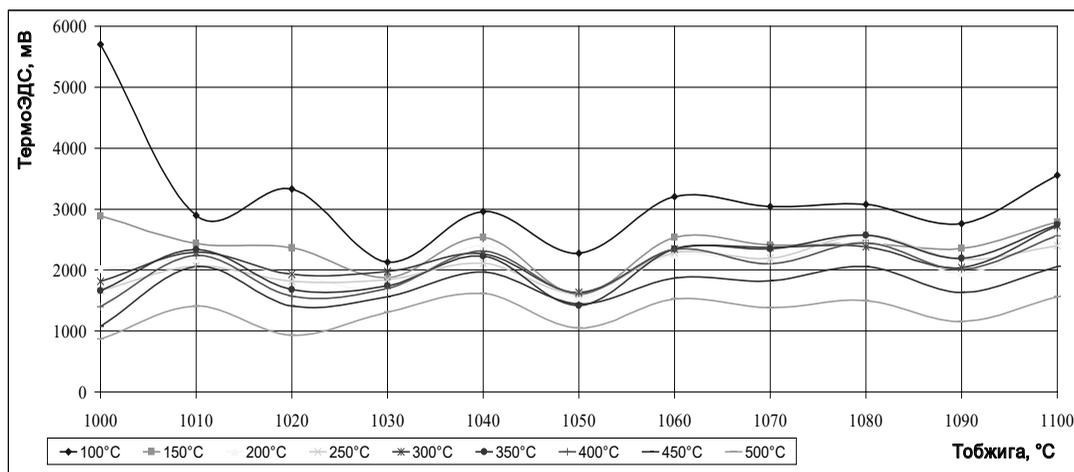


Рис. 3. Диаграмма сечения кривых ДТА глины без добавок

стью структурообразования при дискретном обжиге и времени выдержки образца. Тепловые эффекты активации по данным ДТА показаны в общем виде на рис. 2.

На рис. 2 представлены результаты термического сканирования на приборах ДТА и построена диаграмма, в которой вертикальная ось соответствует разности электропотенциалов (милливольтметр), горизонтальная ось – температуре сканирования на приборе, а кривые отражают данные влияния температуры обработки образцов после дискретного обжига. При сравнении рис. 1 и 2 выявлено, что с повышением количества добавки – смещаются точки по оси температуры, соответствующие началу/окончанию интервалов роста и снижения прочности. С целью дальнейшего анализа были выполнены сечения по температурам сканирования всех кривых по каждому составу. По результатам построены три диаграммы сечений (рис. 3–5), разделенные в зависи-

мости от количества добавки по составу, где вертикальная ось та же, что и для рис. 2, горизонтальная ось соответствует температуре обработки (обжига), кривые отображают температуры при сканировании на ДТА-приборах.

Сравнительный анализ глины без добавки позволяет выделить три тепловых эффекта:

1. Первый начинается при температуре 1010 °С, максимум пика приходится на 1020 °С, завершается эффект при 1030 °С.

2. Второй начинается при температуре 1030 °С, максимум пика приходится на 1040 °С, завершается эффект при 1050 °С.

3. Третий начинается при температуре 1050 °С, максимум пика приходится на 1060 °С, завершается эффект при 1090 °С.

На диаграммах сечения кривых ДТА корреляция прочности при сжатии и тепловых эффектов характеризуется схождением секущих линий на

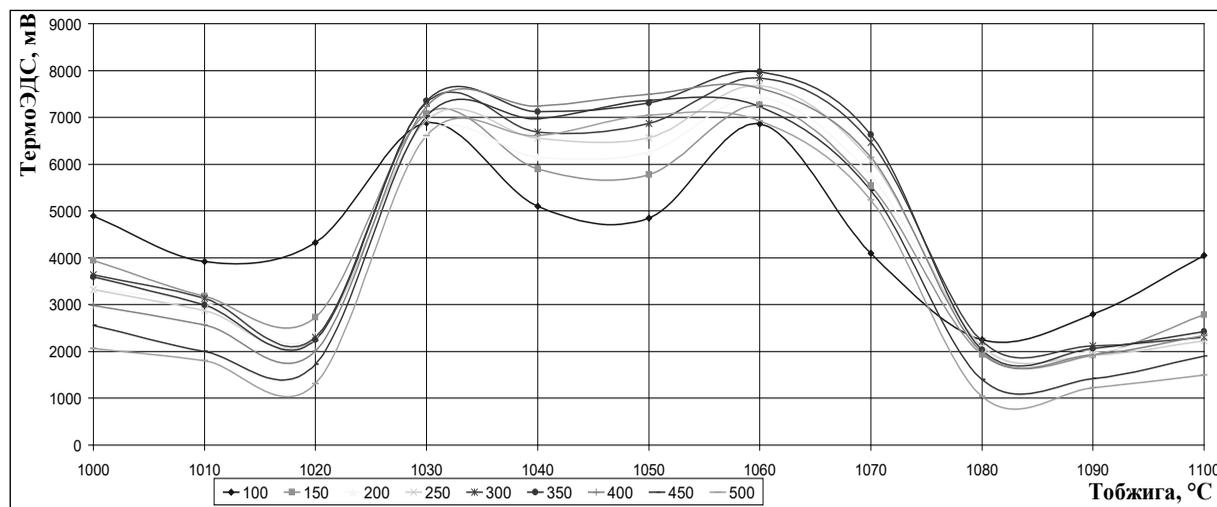


Рис 4. Диаграмма сечения кривых ДТА глины с добавкой КДЗ2 в размере 1 %

диаграмме в точках их начала/окончания и расхождение в пиках, кроме точки 1090 °С, которая может являться продолжением, характерным при других тепловых эффектах, что в дальнейшем требует более точного анализа и времени выдержки образцов.

Введение добавки в глину влияет на отклонения (по вертикальной оси) и протяжённость (по горизонтальной оси) тепловых эффектов.

На диаграмме сечений кривых ДТА для добавки в 1 % характерно смещение начала первого теплового эффекта – 1010–1015 °С, что коррелирует с испытаниями по прочности, завершение эффекта происходит в диапазоне 1035–1040 °С. Второй тепловой эффект начинается в точке 1040 °С и завершается в точке 1080 °С, где начинается третий эффект.

В сравнении с глиной без добавки происходит следующее:

1. Диапазон температур первого теплового эффекта увеличивается на 5–10 °С, его окончание увеличивается, доходя до 1040 °С, пик смещается на 10 °С и приходится на 1030 °С.

2. Диапазон температур второго теплового эффекта увеличивается на 20 °С, его начало смещается влево на 10 °С, окончание также смещается на 10 °С, пик смещается на 20 °С и приходится на 1060 °С.

3. Третий тепловой эффект смещается по температуре вправо и начинается на диапазоне 1080–1090 °С – окончание и пик неизвестны, так как недостаточно данных. Предполагается увеличение пика на 20–40 °С, окончание в диапазоне 1110–1130 °С, что требует дополнительного сканирования в области 1100–1150 °С.

При увеличении добавки до 3 % на диаграмме ДТА отмечено смещение первого теплового эффекта

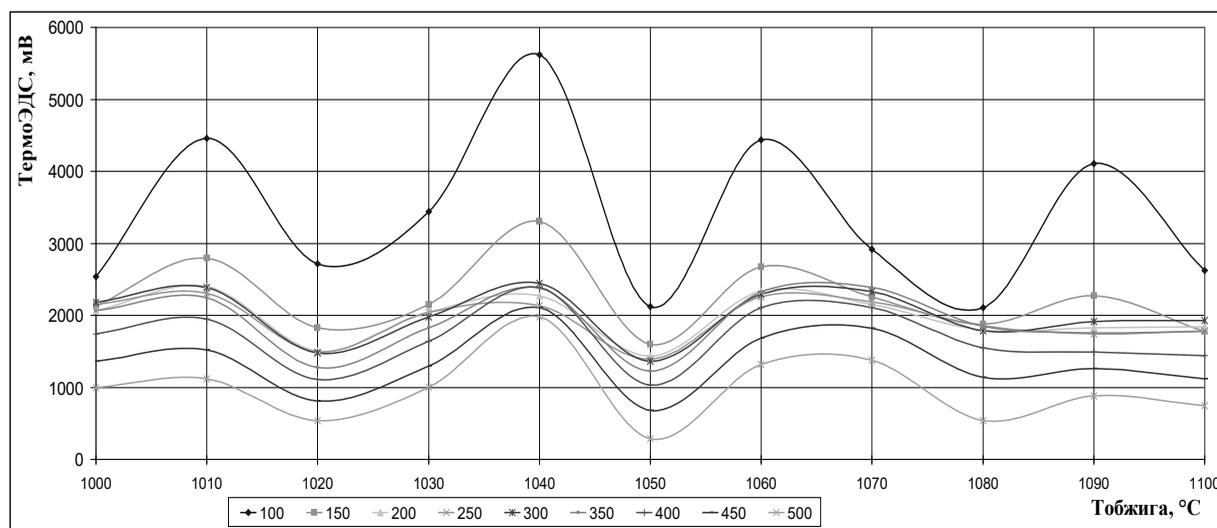


Рис 5. Диаграмма сечения кривых ДТА глины с добавкой КДЗ2 в размере 3 %

вправо на 10 °С, где начало, пик и окончание приходятся на 1020, 1040 и 1050 °С соответственно. Второй тепловой эффект сокращается, его начало сдвигается вправо на 10 °С, приходится на 1050 °С, пик в точке 1060 °С, что синхронно с 1 % добавки, окончание в точке 1080 °С, как для 1 % добавки. Третий тепловой эффект слабо выражен при 1090 °С, с началом на 1080 °С. Здесь можно предположить, что окончание теплового эффекта уменьшается на 10–20 °С и приходится на диапазон 1110–1120 °С.

Сравнивая рис. 3, 4 и 5 с рис. 2, можно заметить, что для первого теплового эффекта характерно сильное отклонение по милливольтметру для 1 % добавки (где верхние кривые соответствуют диапазону обжига 1030–1070 °С), которое передаётся также для второго эффекта и завершается на 1080 °С.

Выводы. 1. По результатам эксперимента средняя прочность образцов при сжатии на интервале обжига 1030–1040 °С с добавкой КД-32 3 % составила 45–65 МПа.

2. Оптимизация состава (1 %) возможна при дополнительном исследовании с уменьшением количества добавки до 0,1 %, температурного шага при обжиге и термическом сканировании – до 1 °С.

3. Введение добавки в размере 1 % активизирует тепловой эффект, который отсутствует для глины без добавки и с добавкой 3 %.

4. Установлено, что повышение количества добавки в легкоплавкую глину при обжиге на диапазоне 1000–1100 °С смещает начало теплового эффекта, который характерен для образования муллита, на 5 °С и увеличивает диапазон этого эффекта на 10 °С, что для определения режима обжига требует увеличения времени выдержки с учётом смещения интервала спекания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крашенинников М. А. Лазерный синтез алюмосиликатной керамики // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». 18–21 октября 2016 г.: сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, 2016. 426 с.

Об авторе:

КРАШЕНИННИКОВ Максим Александрович
магистр техники и технологии, аспирант кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций
Самарский государственный технический университет
Академия строительства и архитектуры
443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 194,
тел. +7(987)-987-75-92
E-mail: maxkra@list.ru

2. Крашенинников М. А. Оптимизация обжига клинкерного кирпича с помощью приложения дифференциального термического анализа // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: материалы 72-й Всероссийской научно-технической конференции по итогам НИР / СГАСУ. Самара, 2015. С.1446–1448.

3. Дорошко Г. П. Введение в температурный анализ свойств материалов / СГАСУ. Самара, 2007. С. 94–172.

4. Дорошко Г.П., Косинский П.В., Трунин А.С. Доверительное оценивание дифференциально-термического анализа KNO₃ по ТМА // Актуальные проблемы современной науки: Труды 14-й международной конференции. Ч. 8. Физическая химия, физико-химический анализ. 2013. С. 52–57.

5. Дорошко Г.П. Метод комплексного анализа ТА-ИДС-ОТА для определения температур контакта веществ в композиционных материалах // Современные металлические материалы и технологии: Труды международной научно-технической конференции. Самара, 2013. С. 693–695.

6. Дорошко Г.П. Определение константы самосогласованного возбуждения атомов материала в процессе нагрева // Современные эффективные строительные технологии: Труды Самарского филиала секции «Строительство» РИА. Вып. 6. Самара, 1999. С. 68.

7. Дорошко Г.П. Прогнозирование свойств материалов по сводной диаграмме плотности образующих веществ. Современные металлургические материалы и технологии (СММТ,13): Труды международной научно-технической конференции. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. С. 695–701.

8. Дорошко Г.П., Трунин А.С., Косинский П.В. Феномен стационарности по данным ДТА реперных веществ после изовыдержки при различных температурах // Актуальные проблемы современной науки: Труды 14-й международной конференции. Ч. 8. Физическая химия, физико-химический анализ. Самара, 2013. С. 58–62.

9. Бочаров Н.М., Крашенинников М.А. Комбинация ИДС-ДТА при прогнозировании и анализе динамики изменения твёрдости алюминий-литиевого сплава 1420 // Современные тенденции развития науки и технологий: материалы 13-й международной научно-практической конференции. Белгород: Изд-во ИП Ткачёва Е.П., 2016. С. 34–37.

KRASHENINNIKOV Maxim V.
Master of Technics and Technology, Postgraduate Student of the Production of Building Materials and Structures Chair
Samara State Technical University
Academy of Civil Engineering and Architecture
443001, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya str., 194,
tel. +7(987)-987-75-92
E-mail: maxkra@list.ru

Для цитирования: Крашенинников М.А. Исследование влияния глиноземистой добавки на спекание легкоплавкой глины методом сечения ДТА-диаграмм // Градостроительство и архитектура. 2018. Т.8, С. 51-55. №2. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.02.8.
For citation: Krasheninikov M.A. Investigation of the Influence of Alumina Additive on Sintering of Low-Melting Clay by the DTA Diagram Section // Urban Construction and Architecture. 2018. V.8, 2. Pp. 51-55. DOI: 10.17673/Vestnik.2018.02.8.